(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-264167

(43)公開日 平成4年(1992)9月18日

 (51)Int.Cl.5
 識別記号
 庁内整理番号
 FI
 技術表示箇所

 C 0 9 D 4/02
 P D S 7242-4 J

 C 0 8 F 299/02
 MR S 7442-4 J

 C 0 9 D 4/02
 P E N 7242-4 J

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特顧平3-23358 (71)出願人 000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 (72)発明者 庄司 敏博 千葉県流山市南流山2-8-5-202 (74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 光デイスク用オーパーコート組成物

(57)【要約】

\*【化1】

【構成】 一般式

(R;水素原子又はメチル基、X; -C  $H_2 - ... - S$   $O_2 - ... n$   $D_3 - ... n$   $D_4 - ... n$   $D_5 - ... n$   $D_$ 

ート組成物。

【効果】 硬化収縮率が低く、低粘性であり、得られた 保護層と記録層との接着性が良好である。 【特許請求の範囲】 【請求項1】 一般式 \*【化1】

(式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、Xは、-C  $H_2$  -又は-S  $O_2$  -を表わし、n 及び r は各々独立的に 2 又は 3 を表わし、m 及び s は各々独立的に 1  $\sim$ 6 の整数を表わし、p は 1  $\sim$  3 の整数を表わす。)で表わ 10 される化合物及び光重合開始剤を含有することを特徴とする光ディスク用オーパーコート組成物。

1

# 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、光ディスク用オーバーコート組成物に関し、更に詳しくは、硬化収縮率が低く、低粘度の光ディスク用オーバーコート組成物に関する

#### [0002]

【従来の技術】近年、光硬化性樹脂が、硬化時間の短 20 縮、エネルギーの節約、大気汚染の低減などの利点から、インキ、塗料、接着剤などの分野に広く応用されている。

【0003】コンパクトディスクの如き光ディスクの記録層を保護するために用いるオーバーコート組成物においても、光硬化性樹脂の応用が進められており、塗布方法としては、スピンコーティング法が一般的に採用されている。

【0004】ここで、光ディスク基板に反りがあると、 読みとり不能となる為、オーバオコート組成物として低 30 収縮率、低粘度であることが求められている。オーバー コート組成物が高粘度である場合、光ディスクの記録層 の保護層の層厚が厚くなり、基板が反る傾向にあり、そ の結果、記録情報を装置が誤読したり、或いは判読不能 になる。一方、オーバーコート組成物が低粘度である と、保護層の層厚を薄くすることができる。

【0005】一般に、硬化収縮率を低くするために、特※

※開昭56-135526号公報、特開平2-12317 2号公報等には、エポキシアクリレート等の高分子量の オリゴマーを含有するオーバーコート組成物が提案され ている。

2

【0006】しかしながら、このオーバーコート組成物を用いると、硬化収縮率を低くすることができるが、一方で、組成物の粘度が高くなるという問題点を有していた。

【0007】また、光ディスクの信頼性を高める為には、記録層 (無機系の記録膜保護層を含む)とオーバーコート組成物を硬化させて得られる保護層との層間の接着力も求められ、少なくともこれらの層間で容易に剥離することは好ましくない。

0 【0008】しかしながら、上記の如きエポキシアクリレートを含有するオーバーコート組成物を使用した場合、記録層と保護層との層間で容易に剥離する欠点を有していた。

#### [0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、硬化収縮率が低く、低粘度であり、かつ記録層と保護層との層間で剥離することがない保護層を形成できる光ディスク用オーバーコート組成物を提供することにある。

#### 0 [0010]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明は、上記課題を解決するために、一般式(I)

[0011]

【化2】

【0012】(式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、Xは、-C H₂-又は-SO₂-を表わし、n及びrは各々独立的に2又は3を表わし、m及びsは各々独立的に1~6の整数を表わし、pは1~3の整数を表わす。)で表わされる化合物及び光重合開始剤を含有することを特徴とする光ディスク用オーバーコート組成物(以下、本発明の組成物という。)を提供する。

【0013】本発明で使用する一般式(1)で表わされ る化合物は、硬化収縮率が低く、低粘度、記録層との接 50

着性に優れた本発明の組成物の中心成分である。

【0014】本発明で使用する一般式(I)で表わされる化合物は、市販品として入手可能であり、例えば、サートマー社製の「SR-348」、「SR-349」、 共栄社油脂社製の「BP-4EA」、新中村化学社製の「NKエステルA-B PE-4」、「NKエステルB PE-200」、「NKエステルB PE-500」、「NK E-200」、「E-200」、E-200」、「E-200」、「E-200」、「E-200」、「E-200」、E-200」、「E-200」、E-200 、E-200 、E-200 、E-200 、E-200 、E-200 、E-200

合成化学社製の「アロニックスM-205」、「アロニ ックスM-210」等が挙げられる。

【0015】一般式(1)で表わされる化合物の本発明 の組成物中の使用割合は、10~60重量%の範囲が好まし く、15~40重量%の範囲が特に好ましい。一般式 (I) で表わされる化合物の使用割合が10重量%より少ない場 合、硬化収縮率が高くなる傾向にあり、使用割合が60重 量%を越える場合、組成物の粘度が高くなる傾向にある ので好ましくない。

【0016】本発明で使用する光重合開始剤としては、 一般の紫外線硬化型樹脂に使用されている各種の光重合 開始剤及び光重合増感剤が使用できる。例えば、ベンゾ イン、ペンゾインメチルエーテル、ペンゾインエチルエ ーテル、ペンゾインイソプチルエーテル、2-メチルベ ンゾイン、ペンゾフェノン、ミヒラーズケトン、ペンジ ル、ペンジルジメチルケタール、2,2-ジエトキシア セトフェノン、ペンゾイル安息香酸、ペンゾイル安息香 酸メチル、4-ペンゾイル-4'-メチルジフェニルサ ルファイド、3、3'-ジメチル-4-メトキシベンゾ フェノン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロ 20 キシー2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒロドキシ シクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシー2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル -1- [4- (メチルチオフェニル] -2-モルホリノ プロパン-1, 2-クロロチオキサントン、2, 4-ジ メチルチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキ サントン、イソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルペンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド 等を挙げることができ、これらの光重合開始剤は、アミ ン類等の増感助剤と併用することもできる。

【0017】光重合開始剤の本発明の組成物中の使用割 合は、1~10重量%の範囲が好ましい。

【0018】アミン類等の増感助剤としては、例えば、 2-ジメチルアミノエチルペンゾエート、ジメチルアミ ノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチ ル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等を挙げら れる。これらの増感助剤の使用割合は、光重合開始剤の 0.1~10重量%の範囲が好ましい。

【0019】本発明の組成物中に、第3成分として希釈 モノマー(以下、第3成分という。)を用いる。

【0020】第3成分としては、分子中に2個以上の (メタ) アクリロイル基を有するモノマーが好ましく、 3個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーが 特に好ましい。

【0021】分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル 基を有するモノマーとしては、例えば、ヒドロキシピパ リン酸ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコー ルジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メ タ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メ タ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メ 50 組成物中に、界面活性剤を添加することもできる。

タ) アクリレート) 等が挙げられる。

【0022】分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル 基を有する化合物としては、例えば、トリメチロールプ ロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリストー ルヘキサ(メタ)アクリレート、ジベンタエリストール モノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、アルキル 変性ジペンタエリストールペンタ(メタ)アクリレー ト、アルキル変性ジベンタエリストールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリストールトリ (メタ) アクリ 10 レート、ペンタエリストールテトラ (メタ) アクリレー ト、トリス [ (メタ) アクリロキシエチル] イソシアヌ レート、カプロラクトン変性トリス [ (メタ) アクリロ キシエチル] イソシアヌレート等が挙げられる。

【0023】また、上記多官能モノマーの他に、本発明 の組成物中に、希釈能が高い単官能モノマーを併用する こともできる。

【0024】単官能モノマーとしては、ペンジル(メ タ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレー ト、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシク ロペンテニロキシ (メタ) アクリレート、N, N-ジメ チルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエ チルアミノエチル (メタ) アクリレート、エチルカルビ トールアクリレート、イソポルニル (メタ) アクリレー ト、イソデシル(メタ)アクリレート、モルホリンアク リレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレー ト、N-ピニル-2-ピロリドン等が挙げられる。

【0025】第3成分の本発明の組成物中の配合割合 は、30~80重量%の範囲が好ましい。第3成分の配合割 合が30重量%より少ない場合、本発明の組成物の粘度が 高くなる傾向にあり、第3成分の配合割合が80重量%よ り多い場合、硬化収縮率が大きくなり、光ディスク基板 に反りが発生し易くなる傾向にあるので好ましくない。

【0026】本発明の組成物には、上記の他に各種の添 加剤を必要に応じて使用することもできる。

【0027】一般に光ディスクは、Al、Au等の無機薄膜 の上に、オーパーコート組成物を塗布するため、本発明 の組成物中に、接着付与剤として、エチレンオキサイド 変性コハク酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサイ ド変性フタル酸(メタ)アクリレート、エチレンオキサ 40 イド変性リン酸(メタ)アクリレート、ヒドロキシナフ トキシプロ (メタ) アクリレートの如きカルポキシル 基、リン酸基、水酸基を分子内に有する(メタ)アクリ レートを添加することもできる。

【0028】また、製造時の熱重合や貯蔵中の暗反応を 防止する為に、本発明の組成物中に、ハイドロキノンモ ノメチルエーテル、t-プチルカテコール、p-ペン**ゾ**キノ ン、2,5-1-プチルハイドロキノン、フェノチアジン等の 公知の熱重合防止剤を添加することが好ましい。

【0029】更に、塗布性を改善するために、本発明の

5

【0030】界面活性剤としては、日本ユニカ社製の [L-77] 、 [L-720] 、 [L-722] 、 [L-5310] 、 [L-70 01」、「L-7002」、信越化学工業社製の「KF-351」、 「KF-352」、「KF-353」、「KF-354」、「KF-355」等の シリコール系界面活性剤;大日本インキ化学工業社製の 「メガファックF-142D」、「メガファックF-144D」、 「メガファックF-150」、「メガファックF-171」、「メ ガファックF-173」、「メガファックF-177」、「メガフ ァックF-183」等のフッ素系非イオン界面活性剤を挙げ ることができる。

【0031】本発明の組成物は、光ディスクの金属薄膜 層上に、スピンコーター等塗布装置を用いて乾燥塗膜厚 が  $5\sim10\,\mu$  mとなるように塗布され、更に、紫外線の如 き放射線を照射することによって、金属薄膜上にオーバ ーコート(保護)層が形成される。

## [0032]

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更 に詳細に説明する。

【0033】 (実施例1、2、比較例1及び2) 第1表 に示した組成から成る光ディスク用オーバーコート組成\*20 【表1】

\*物を常法により調製した。

【0034】なお、表中に示した各組成の略号は、以下 の通りである。

A-BPE-4:エチレンオキサイド変性ピスフェノー ルムジアクリレート

EPO-A

ピスフェノールA型エポキシジアクリレート

TMP3A:トリメチロールプロパントリアクリレート **HDDA:1,6-ヘキサンジオールジアクリレート** 

PM-2:エチレンオキサイド変性りん酸ジメタクリレ ート

184:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 【0035】得られた各組成物の25℃における粘度(単 位:センチポイズ) を、B型回転粘度計を用いて測定 し、その結果を第1表に示した。

【0036】得られた各組成物の液比重と組成物の硬化 物固体比重を測定して、硬化収縮率を計算し、その結果 を第1表に掲げた。

[0037]

第 1 表

	実施例1	比較例1	実施例 2	比較例2
A - B P E - 4	1 6	-	3 5	-
EPO-A	-	16	-	3 5
TMPSA	4.1	4 1	40	4 0
HDDA	8 4	3 4	23	2 3
PM-2	0.1	0.1	0.1	0.1
1гд. 184	9	9	7	7
粘度	3 5	5 8	7 3	272
硬化収縮率(%)	10.4	11.2	10.6	10.8

【0038】(実施例3及び比較例3)アルミニウム蒸 着層から成る記録層を有する光ディスク基板上に、実施 例1及び比較例1で得た組成物を、乾燥塗膜厚が6~7 40 μmと成るように各組成物を塗布し、集光型メタルハラ イドランプ(120W/cm)を有する硬化装置(ペルトス ピード:7m/分)により、皮膜を硬化させて、保護膜 を形成した。

【0039】次に、硬化皮膜を形成したコンパクトディ スク基板を75℃、85RH%の恒温恒湿槽中に一昼夜保管 した後、保護膜とアルミニウム蒸着層との接着性を18mm 巾の「セロテープ」(ニチバン社製セロファン粘着テー プ)を用いた剥離試験を行なった。その結果、実施例1 の組成物を用いて形成した保護膜は、記録層と保護膜と の間で剥離しなかったが、比較例1の組成物を用いて形 成した保護膜は、容易に剥がれてしまった。

#### [0040]

【発明の効果】本発明の組成物は、硬化収縮率が低く、 低粘度であり、この組成物を硬化させて得られた硬化皮 膜は、記録層との接着性が良好である。

【0041】従って、本発明の組成物は、コンパクトデ ィスクの如き光ディスクの記録層を保護するために用い るオーバーコート組成物として極めて有用である。

【手統補正書】

【提出日】平成3年8月26日

【手続補正1】

【補正対象掛類名】明細掛

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

\* 【補正内容】 【特許請求の範囲】 【請求項1】 一般式 【化1】

$$\begin{array}{c} {\bf R} \ {\bf O} \\ {\bf I} \ {\bf |} \ {\bf |} \\ {\bf C} \ {\bf H}_{2^n} {\bf C} - {\bf C} - {\bf O} - \left( {\bf C}_n {\bf H}_{2n} {\bf O} \right)_n - \bigcirc \\ - {\bf X} - \bigcirc - \left( {\bf O}_n {\bf C}_r {\bf H}_{2r} \right)_s - {\bf O}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r + {\bf C}_r \\ {\bf H}_{2r} \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r + {\bf C}_r \\ {\bf H}_{2r} \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r + {\bf C}_r \\ {\bf H}_{2r} \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r + {\bf C}_r \\ {\bf H}_{2r} \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r \\ {\bf H}_{2r} \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r - {\bf C}_r \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r \\ {\bf O}_r - {\bf C}_r -$$

(式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、Xは、一 C  $H_2$  -又は $-SO_2$  -を表わし、n 及びr は各々独立 的に 2 又は 3 を表わし、m 及びs は各々独立的に 1  $\sim 6$ の整数を表わし、p は 1  $\sim 3$  の整数を表わす。)で表わ される化合物及び光重合開始剤を含有することを特徴と する光ディスク用オーパーコート組成物。

※【補正対象審類名】明細審 【補正対象項目名】0011 【補正方法】変更 【補正内容】 【0011】 【化2】

【手続補正2】

$$\begin{array}{c|c} R & O & O & R \\ | & | & | & | & | \\ C & H_{2^{n}}C - C - O - (C_{n}H_{2n}O)_{n} - \bigcirc - X - \bigcirc - (OC_{T}H_{2r})_{s} - O - C - C - C + CH_{2} \\ \end{array}$$

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】 【0037】

【表1】

# 第 1 表

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例 2
A-BPE-4	16	_	3 5	_
EPO-A	_	16	_	3 5
TMP3A	41	41	40	40
HDDA	3 4	34	23	2 3
PM-2	0.1	0.1	0.1	0.1
lrg. 184	9	9	7	7
粘度	3 5	5 3	7 3	272
硬化収縮率(%)	10.4	11.2	10.6	10.8

INIS PAGE BLANK (USPTO)